

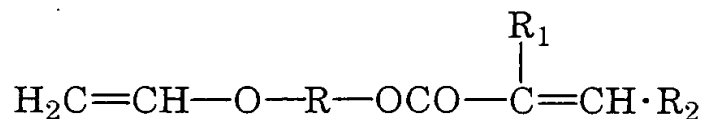
Federal Republic of Germany
German Patent Office
Patent Specification No.1027401 (1958)

Patented for: Röhm & Haas G.m.b.H., Darmstadt

Procedure for manufacturing polymers or copolymers

PATENT CLAIM

1. Procedure for manufacturing polymers or copolymers, thus characterized that monomers compound of the general formula



wherein R represents bivalent aliphatic residue having at least 2 c-atoms, if necessary heteroatom containing, R₁ represents hydrogen or an alkyl residue, R₂ represents hydrogen, an alkyl or aryl residue, is anionically polymerized and if necessary radically or cationically further-polymerized or copolymerized.

2. Procedure according to claim 1, thus characterized that the first step of the polymerization is executed in liquid ammonia.

BEST AVAILABLE COPY



PATENTSCHRIFT 1 027 401

KL. 39 c 25/01

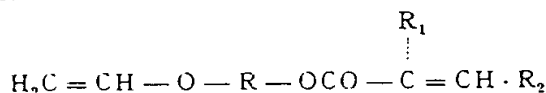
INTERNAT. KL. C 08 f

ANMELDETAG: 2. MAI 1956

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT: 3. APRIL 1958AUSGABE DER
PATENTSCHRIFT: 18. SEPTEMBER 1958STIMMT ÜBEREIN MIT AUSLEGESCHRIFT
1 027 401 (R 18814 IV b/39 c)

1

Die Polymerisation von Verbindungen der allgemeinen Formel



bei der die Vinyläthergruppe als polymerisations- oder andersartig reaktionsfähige Gruppe erhalten bleibt, ist bisher nicht bekannt und erschien im Hinblick auf die Labilität der Vinoxgruppe nicht durchführbar. Mit dieser Ansicht stimmen die Aussagen von H. Haas und M. Simon, Journal of Polymer Science, 1955, Bd. XVII, S. 424 überein, daß β -Vinoxäthylmethacrylat zwar zweistufig derart polymerisiert werden kann, daß in erster Stufe die Vinyläthergruppe kationisch und das erhaltene Polymerisat in zweiter Stufe radikalisch polymerisiert werden kann, daß jedoch eine anionische Polymerisation der Methacryldoppelbindung unter Erhalt der Vinylgruppe nicht durchführbar sei.

Entgegen dieser Ansicht lassen sich Verbindungen, die der genannten allgemeinen Formel entsprechen, unter Erhalt der Vinyläthergruppe anionisch polymerisieren. In der genannten Formel bedeuten R einen mindestens 2 C-Atome aufweisenden zweiwertigen aliphatischen, gegebenenfalls Heteroatome enthaltenden Rest, R₁ Wasserstoff oder einen Alkylrest und R₂ Wasserstoff, einen Alkyl- oder einen Arylrest. Bestimmte Stoffe, insbesondere solche mit einer freien Hydroxylgruppe, z. B. Glykolmonovinyläther, hemmen den Ablauf der anionischen Polymerisation in flüssigem Ammoniak. Für ihre Abwesenheit ist deshalb Sorge zu tragen. — Als einfacher Vertreter der im Sinne des vorliegenden Verfahrens zweistufig polymerisierbaren monomeren Verbindung sei das Vinylglykolmethacrylat genannt. Unter der Einwirkung von metallischem Kalium in flüssigem Ammoniak bei —35° C polymerisiert das Monomere zu einem weißen Pulver, das in organischen Lösungsmitteln löslich ist. Löst man das erhaltene Polymethacrylat in Methacrylsäuremethylester und setzt Benzoylperoxyd zu, so erhält man stark vernetzte unlösliche, gegebenenfalls auch unquellbare Mischpolymerisate.

Die in der anionisch angeregten Polymerisationsstufe erhaltenen löslichen Produkte können wie folgt verwendet werden: Die gleichzeitig ein Polymerisat und eine polymerisierbare Verbindung darstellenden Produkte können unter dem Einfluß radikalischer oder kationischer Beschleuniger polymerisiert bzw. mischpolymerisiert und in wertvolle Endprodukte übergeführt werden. Für die Weiterverarbeitung der erhaltenen Zwischenprodukte sei beispielsweise ihre Mischpolymerisation mit ungesättigten Polyestern und anderen Monomeren zu Polyesterharzen genannt.

Verfahren zum Herstellen von Polymerisaten bzw. Mischpolymerisaten

Patentiert für:

Röhm & Haas G. m. b. H., Darmstadt

Herbert Schreiber, Darmstadt,
ist als Erfinder genannt worden.

2

Die dichte Vernetzung solcher Produkte führt zu harten, in Lösungsmitteln unlöslichen und unquellbaren Produkten, die z. B. als Dentalkunststoffe Verwendung finden können. Durch Beimessung des Mengenverhältnisses zwischen einem die polymerisationsfähige Vinyläthergruppe aufweisenden Polymerisat einerseits und einer weiteren mischpolymerisierbaren Verbindung andererseits lassen sich Produkte erhalten, deren Vernetzungsgrad und damit deren mechanische Festigkeit willkürlich eingestellt werden können. Die zusätzliche Möglichkeit, die monomere, der genannten Formel entsprechende Verbindung mit anderen anionisch polymerisierenden Monomeren zu mischpolymerisieren, eröffnet weitere Möglichkeiten für die Herstellung neuer polymerisations- und reaktionsfähiger Verbindungen.

Es sei darauf hingewiesen, daß der zweite Polymerisationsschritt nicht nur radikalisch, sondern auch kationisch katalysiert werden kann — eine Möglichkeit, die in besonderen Fällen von Vorteil sein mag.

Die nachstehenden Beispiele erschöpfen die gegebenen Möglichkeiten bei weitem nicht. Als erfinderisch wird allgemein ein Verfahren geltend gemacht, bei dem Verbindungen des angegebenen Formeltyps, die also sowohl eine Vinyläthergruppe als auch eine gegebenenfalls substituierte Acrylgruppe enthalten, in erster Stufe unter dem Einfluß anionischer Beschleuniger ohne Veränderung der Vinyläthergruppe polymerisiert und die erhaltenen Produkte, gegebenenfalls durch eine radikalisch oder kationisch ausgelöste Polymerisation bzw. Mischpolymerisation in hochwertige Kunststoffe übergeführt werden.

Beispiele

1. In einer gegen Luftfeuchtigkeit abgeschlossenen Apparatur, die mit Rührer, Thermometer, Zulauf- und Absaugrohr für Ammoniak ausgestattet ist, wer-

den 150 ccm über Ätzalkali getrocknetes Ammoniak kondensiert. In dem flüssigen Ammoniak löst man 0,5 g metallisches Kalium. Zu der tiefblauen Lösung läßt man 40 g β -Vinyloxy-äthylmethacrylat ($Kp_{19} = 85^\circ \text{C}$, $n_D^{20} = 1,448_0$) fließen. Durch Kühlung hält man die Temperatur auf -35°C . Die blaue Lösung wird sofort entfärbt, und es fällt farbloses oder schwachgelbliches Polymerisat aus. Für den Zulauf und die Polymerisation sind etwa 10 Minuten erforderlich. Anschließend wird der Katalysator durch Zugabe von 5 ccm Wasser inaktiviert und das Ammoniak abgedampft. Das Polymerisat wird in 100 ccm Aceton gelöst, durch Verdünnen mit Wasser gefällt, mit Wasser alkalifrei gewaschen und bei Zimmertemperatur im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet. Die Trocknung kann auch bei erhöhter Temperatur von z. B. 70°C erfolgen, ohne daß Vernetzung eintritt.

Ausbeute: 35 g $\eta_{sp}/c = 0,011$ (in Chloroform).

Das Polymerisat ist in Aceton, Benzol, Chloroform oder Essigester klar löslich.

20 g des so hergestellten Polymerisates werden in 100 g Methacrylsäuremethylester gelöst, mit 0,01 g Azodiisobuttersäurenitril versetzt, 16 Std. bei 60°C und 6 Std. bei 100°C polymerisiert. Es entsteht ein klares, hartes, noch thermoplastisch verformbares Polymerisat, das in Chloroform nur schwach quellbar ist.

2. Eine Lösung von 20 g β -Vinyloxy-äthylmethacrylat in 100 g wasserfreiem Äther wird mit 5 g einer 20%igen Dispersion von Natrium in Paraffinöl versetzt. Die Mischung bleibt unter gelegentlichem Umschütteln 1 Tag unter trockenem Stickstoff stehen. Dann setzt man 10 ccm Butanol zu und filtriert, nachdem die graue Farbe des Natriums verschwunden ist, das Polymerisat ab. Dieses wird in Benzol gelöst, mit Methanol gefällt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 8 g $\eta_{sp}/c = 0,015$ (in Chloroform).

Ein Gemisch von 2 g dieses Polymerisats mit 8 g Acrylnitril wird mit 0,01 g Benzoylperoxyd als Katalysator 8 Std. bei 60°C polymerisiert. Man erhält ein hartes, in organischen Lösungsmitteln unlösliches Polymerisat.

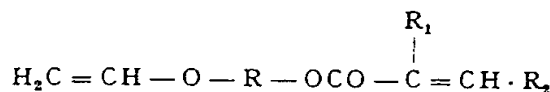
3. In derselben Weise wie im Beispiel 1 läßt man zu einer Lösung von 0,2 g Kalium in 150 ccm Ammoniak 5,9 g δ -Vinyloxy-butyl-methacrylat fließen. Das Monomere ist in Ammoniak schwer löslich. Es verwandelt sich allmählich in eine viskose Masse. Nach dem Abdampfen des Ammoniaks wird das Polymerisat in Äther gelöst, filtriert, mit Methanol gefällt und im Vakuum getrocknet.

Das so hergestellte Polymerisat wird mit 2,5 g Styrol unter Zusatz von 0,25 g Benzoylperoxyd 15 Std. bei 60°C und 7 Std. bei 100°C polymerisiert. Das Mischpolymerisat ist etwas trübe. Es ist weniger spröde als reines Polystyrol und in Chloroform nur noch schwach quellbar.

4. 5 g eines gemäß Beispiel 1 anionisch polymerisierten β -Vinyloxy-äthyl-methacrylats werden in 10 ccm Styrol gelöst und zu einem Film ausgegossen. Man bringt den Film in eine wasserfreie Atmosphäre, die gasförmiges Borfluorid enthält. Der Film polymerisiert zu einer harten unlöslichen Schicht.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zum Herstellen von Polymerisaten bzw. Mischpolymerisaten, dadurch gekennzeichnet, daß monomere Verbindungen der allgemeinen Formel



in der R einen mindestens zwei C-Atome aufweisenden zweiwertigen, gegebenenfalls Heteroatome enthaltenden aliphatischen Rest, R_1 Wasserstoff oder einen Alkylrest, R_2 Wasserstoff, einen Alkyl- oder Arylrest darstellen, anionisch polymerisiert und gegebenenfalls radikalisch oder kationisch weiterpolymerisiert bzw. mischpolymerisiert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Polymerisationsstufe in flüssigem Ammoniak durchgeführt wird.

further polymerization

polymerization level